

Ein Beitrag zum Verständnis der Crack-Reaktion

von

ROLF SIEB

1961

Ein Beitrag zum Verständnis der Crack-Reaktion

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Rolf Sieb

aus

Magdeburg

Oktober 1961

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S c h w a b
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. K l e m e n t
- Tag der mündlichen Prüfung: 13. 12. 1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1960 bis Oktober 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G.-M. S c h w a b

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab danke ich für die Anregungen und Ratschläge, die er mir für diese Arbeit gegeben hat.

Ferner danke ich Herrn Dr. H. Kral für seine Hilfe bei der Überwindung experimenteller Schwierigkeiten.



Inhaltsverzeichnis

Seite

I. <u>Einleitung</u>	
a) Die industrielle Bedeutung der Crack-Katalyse	2
b) Die Acidität der Crack-Katalysatoren.	3
c) Über die Struktur der Aluminiumsilikate	5
d) Elektronische Halbleiter als Katalysatoren. .	6
e) Reaktionsmechanismen.	6
II. <u>Aufgabenstellung</u>	7
III. <u>Experimentelles</u>	
1. Die Katalysatoren und ihre Herstellung	
a) Synthetische Zeolithe vom Typ 13X.	8
b) Dotierte γ -Aluminiumoxyde	10
2. Testsubstanzen	
a) Cumol.	12
b) p-Cymol.	13
3. Die Apparatur	
a) Beschreibung der Apparatur	13
b) Erläuterung eines Meßvorganges	16
IV. <u>Meßergebnisse</u>	
1. Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren.	17
2. Fehlerdiskussion.	21
V. <u>Diskussion</u>	
1. Ergebnisse an den dotierten γ -Aluminiumoxyden	
a) Halbleitereigenschaften.	28
b) Die Aktivierungsenergien	30
c) Vergleich der Aktivierungsenergien der Cu- molzersetzung mit denen der Leitfähigkeit.	32
2. Ergebnisse an den Zeolithen vom Typ 13X . . .	33
3. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien der Cumol- und der p-Cymolzersetzung.	34
VI. <u>Zusammenfassung</u>	35
VII. <u>Literaturverzeichnis</u>	37



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung

a) Die industrielle Bedeutung der Crack-Katalyse:

Mit der Einführung der katalytischen Erdölaufbereitung in die industrielle Praxis durch Houdry im Jahre 1936 (Lit.1) wurde die Katalyse um ein weiteres, umfangreiches Teilgebiet bereichert, das sich mit der Herstellung von Crack-Katalysatoren und der Erforschung ihrer Wirkungsweise im Crack-Prozess beschäftigt. Entsprechend der Bedeutung dieses Zweiges für die Wirtschaft ist in den letzten 25 Jahren eine große Anzahl von Arbeiten zu diesem Thema erschienen. Die Grundlagen zu diesem Gebiet legte Houdry in den Jahren 1924-28.

Die von ihm verwendeten Katalysatoren waren natürliche Tone wie Montmorillonit, Halloysit, Bentonit und Kaolin, deren Aktivität durch vorherige Behandlung mit Säure erhöht werden konnte. Daß Katalysatoren im Prozess der Erdölaufbereitung so wichtig geworden sind, liegt nicht nur an der größeren Reaktionsgeschwindigkeit des katalytischen Crack-Verfahrens gegenüber dem rein thermischen, sondern auch an der selektiven Wirkung der Katalysatoren. Das mit ihrer Hilfe erhaltene Benzin hat eine höhere Octanzahl als das im thermischen Prozess entstehende, und außerdem sind die gasförmigen Produkte des katalytischen Verfahrens besser verwendbar (Lit.2). Die nachstehende Tabelle soll einen Vergleich der Produkte des thermischen und katalytischen Crackens für verschiedene Stoffklassen des Erdöls geben (Lit.3).

Tab.1

	thermisches Verfahren	katalytisches Verfahren
Aliphaten	Olefine, Paraffine verschiedener Größe, wenig Aromaten	Olefine, Paraffine, viel Aromaten
Olefine	Doppelbindungsverschiebung, wenig Isomerisierung, reagieren wenig schneller als die entsprechenden Aliphaten	Doppelbindungsverschiebung, viel Isomerisierung, reagieren viel schneller als die entsprechenden Aliphaten
Naphthene	Olefine und Paraffine, reagieren langsamer als Aliphaten mit äquivalenten strukturellen Gruppen	Olefine, Paraffine und Aromaten, reagieren genau so schnell wie die entsprechenden Aliphaten
Aromaten	wenig oder	keine Cracking
Alkyларомaten	Seitenkette wird zerrissen, und es entstehen verschiedene Olefine und Alkyларомaten	Seitenkette wird am Ring abgesprengt, es werden reine Aromaten und Olefine gebildet

Da sich beim katalytischen Cracken auch ein Teil (1-10% der eingesetzten Menge) hochmolekularer Verbindungen und Kohlenstoff bildet, der sich auf der Katalysatoroberfläche ablagert, ist die Möglichkeit einer Regenerierung wichtig für die industrielle Brauchbarkeit der Kontakte. Ein periodisches Abbrennen in Luft macht die Katalysatoren wieder voll aktiv. Hierbei ist es notwendig, die irreversiblen Veränderungen des Katalysators sehr klein zu halten. Es ist vor allem eine zu große Temperatursteigerung zu vermeiden. Die hierzu nötigen Entwicklungsarbeiten sind hauptsächlich von der Industrie geleistet worden (Lit.4,5,6).

Die natürlichen Tone waren bezüglich ihrer thermischen Stabilität nicht befriedigend. Man ging deshalb dazu über, synthetisch Katalysatoren ähnlicher Zusammensetzung herzustellen. Neben den industriell nicht verwendeten Typen der Zusammensetzung MgO/SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ erwiesen sich die den natürlichen Tönen in ihrer qualitativen Zusammensetzung gleichen synthetischen Aluminiumsilikate am brauchbarsten. Für gewöhnlich enthalten sie 10-15% Al_2O_3 , doch sind in letzter Zeit auch Katalysatoren mit 25% Aluminiumoxyd wegen ihrer besonders hohen thermischen Stabilität in Gebrauch.

Die Herstellung der synthetischen Katalysatoren kann durch Hydrolyse von Aluminiumsalzen in Gegenwart von frisch gefälltem Kieselgel erfolgen. Der erhaltene Niederschlag wird sehr gut ausgewaschen, um lösliche Salze, vor allem der Alkalimetalle zu entfernen, da sie die Aktivität verringern, getrocknet und geglüht.

Nach einer anderen Methode glüht man getrocknetes SiO_2 mit zersetzlichen Aluminiumsalzen.

b) Die Acidität der Crack-Katalysatoren:

Die schon oben erwähnte aktivitätssteigernde Wirkung, die eine Säurebehandlung auf die natürlichen Kaoline ausübt und die Tatsache, daß die von den oxydischen Kontakten beschleunigten Reaktionen auch durch Säuren vom Brönsted- (H_3PO_4 , H_2SO_4) und vom Lewis-Typ (BF_3 , AlCl_3) katalysiert werden, hat schon früh dazu geführt, auch den Aluminiumsilikaten und den ihnen verwandten Katalysatorgruppen eine Acidität zuzusprechen und diese mit der Aktivität in Zusammenhang zu bringen. Man ging deshalb dazu über, die Katalysatoren auf ihre Acidität zu

untersuchen, indem man sie wie gewöhnliche Säuren titrierte.

Die ersten Bestimmungen der Acidität wurden in Wasser durchgeführt. So wurde z.B. der Verbrauch einer Aluminiumsilikat-aufschwemmung in Wasser an Natronlauge ermittelt, die CO_2 -Entwicklung aus Carbonatlösungen und die Beschleunigung der Rohrzuckerinversion durch Aluminiumsilikate als Maß für ihre Acidität bestimmt (Lit.7).

Hofmann und Giese (Lit.8) haben die Protonen- oder Brönsted-Acidität durch Austausch mit Natriumacetat in Essigsäure überführt und diese titriert.

Die Aciditätsbestimmungen in wässriger Lösung wurden jedoch bald aufgegeben, da man erkannte, daß die untersuchten Proben während der Messung Veränderungen erlitten. Man führte deshalb die Titrationsen in wasserfreiem Medium durch oder ließ basische Stoffe aus der Gasphase adsorbieren.

Tamele (Lit.9) titrierte in benzolischer Lösung mit n-Butylamin und p-Dimethylaminoazobenzol als Indikator.

Trambouze (Lit.10) glaubt mit Dioxan als Lewisbase in benzolischer Lösung allein die Lewissaure bestimmen zu können.

Chessik und Zettlemoyer (Lit.11) bestimmten aus Benetzungswärmen eine Energieverteilungskurve für die aktiven Stellen.

Die Adsorption aus der Gasphase wurde von Mills, Boedecker und Oblad (Lit.12) mit Pyridin und Chinolin ausgeführt. Die gleichen Autoren haben auch durch partielle Vergiftung von Katalysatoren mittels organischer Basen eine Verringerung der Aktivität erreicht.

Die Acidität von Aluminiumsilikaten nimmt mit steigenden Al_2O_3 -Gehalten bis zu einem Maximalwert von 30% Al_2O_3 zu und damit auch ihre Aktivität für die Cumolzersetzung, wie Oblad et al. (Lit.7) feststellten.

Die zuletzt erwähnten Ergebnisse stimmen mit denen von Bitepazh (Lit.13) überein, der gleichfalls eine zunehmende Aktivität bei vergrößerter Austauschkapazität konstatierte. Wie Oblad et al., so haben auch Bitepazh und Danforth (Lit.14/15) die partielle Vergiftung von Katalysatoren untersucht. Bitepazh mit Natrium und Danforth mit Lithium, Natrium, Kalium und Cäsium, wobei die vergiftende Wirkung mit zunehmendem Ionenradius ansteigt. Bitepazh schreibt die katalytische Aktivität der Aluminiumsilikate den negativen Ladungen des

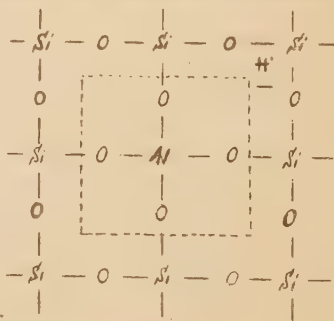
Gitters zu, in Anlehnung an die von Heldman (Lit.16) beschriebene Wirkungsweise des AlCl_3 , dessen Aktivität auf der Bildung des Komplexes $(\text{AlCl}_4)^-$ beruht, der durch geringe Spuren Wasser entsteht. Die vergiftende Wirkung der Natriumionen liegt nach Bitepazh in ihrer Fähigkeit, die negativen Ladungen des Gitters gleichzeitig zu neutralisieren und abzusichern. Auch Danforth kommt auf Grund seiner Ergebnisse zu dem Schluß (Lit.15), daß allein die Ionengröße und nicht eine damit in direktem Zusammenhang stehende Größe, wie z.B. die Protonenbeweglichkeit der hydratisierten Ionen, verantwortlich für die vergiftende Wirkung sei, was sich nach Bitepazh zwanglos durch eine noch bessere Abschirmung der negativen Ladungen durch Cäsiumionen gegenüber Natriumionen erklären ließe.

Eine Vergiftung durch Vanadium, Nickel, Kupfer und Eisen wurde von Mills (Lit.17) festgestellt, die wegen der Anwesenheit der Verbindungen der oben genannten Metalle im Erdöl eintritt.

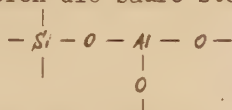
Nun ist es zwar den aufgeführten Autoren gelungen, eine Beziehung zwischen der Acidität eines Katalysators und seiner katalytischen Aktivität aufzuzeigen, doch bestimmten sie die Acidität jeweils nur nach einer Methode. Wendet man verschiedene Aciditätsbestimmungen an einem Katalysator an, so zeigen die dabei erhaltenen unterschiedlichen Werte, daß der Parameter Acidität eine komplexe Größe ist, die von verschiedenen noch unbekannten Faktoren bestimmt wird.

c) Über die Struktur der Aluminiumsilikate:

Die Anwesenheit einer Acidität auf den aktiven Crack-Katalysatoren hat zu Versuchen geführt, sie aus der Struktur zu erklären. Einer Vorstellung von Thomas (Lit.21) zufolge ersetzt das Al^{3+} ein Si^{4+} -Ion im Siliziumdioxidgitter. Seine Bindung an vier Sauerstoffionen führt zu einer negativen Überschußladung, die durch ein einwertiges positives Ion kompensiert wird. Im Falle eines aktiven Katalysators ist dies ein Proton. Es liegt also eine Brönstedsäure der nebenstehenden Art vor:



Dagegen bezweifeln Oblad, Milliken und Mills (Lit.18) die Anwesenheit von Protonen auf calcinierten Aluminiumsilikaten und formulieren die saure Stelle als Lewissäure:



Es ist hier zu betonen, daß eine endgültige Klärung der Frage, ob die Brönsted- oder die Lewis-Säure katalytisch aktiv ist, noch aussteht.

d) Elektronische Halbleiter als Katalysatoren:

Seit Schwab (Lit.37) den Zusammenhang zwischen dem elektronischen Faktor und der katalytischen Aktivität an den Hume-Rothery-Legierungen aufdeckte, ist in vielen Arbeiten mit Erfolg versucht worden, den Reaktionsmechanismus und die den Katalysator in seiner Wirksamkeit beeinflussenden Faktoren mit Hilfe von kombinierten Leitfähigkeits- und katalytischen Aktivitätsmessungen zu bestimmen. Bei den gleichfalls in diesem Zusammenhang untersuchten Halbleitern ist für die katalytische Wirksamkeit die Tatsache von Bedeutung, daß jeder Realkristall bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes Gitterstörungen enthält (Lit.31/32). Diese können in Kationen- oder Anionenüber- bzw.-unterschüssen, Leerstellen oder besetzten Zwischengitterplätzen bestehen. Durch die Dotierung von Halbleitern hat man es nun in der Hand, Substitutionsfehlstellen in gewünschtem Ausmaß zu schaffen und die katalytischen Eigenschaften der so hergestellten Kontakte zu studieren.

Dabei hat es sich herausgestellt, daß durch n-Dotierung eines Halbleiters Akzeptorreaktionen des Substrats begünstigt werden, Donatorreaktionen dagegen behindert, während eine p-Dotierung umgekehrt die Akzeptorreaktionen hemmt und die Donatorreaktionen beschleunigt (Lit.39,40,41).

e) Reaktionsmechanismen:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzung der Alkylaromaten hängt stark von der Natur der Seitenkette ab. So werden z.B. von Toluol, Äthylbenzol und Cumol unter den gleichen Bedingungen bei 500°C jeweils 1,11 und 85% der eingesetzten Menge umgewandelt. Die Verwendung von normal-,secun-

Zur Klärung dieser Frage verwendeten wir als Katalysatoren Zeolithe, deren ursprünglicher Gehalt an Natrium partiell gegen verschiedene zweiwertige Ionen ausgetauscht war.

Eine zweite Gruppe von Katalysatoren waren dotierte γ -Aluminiumoxyde, bei denen die katalytische Aktivität mit gemessenen Halbleitereigenschaften verglichen werden konnte.

Als Testreaktion diente die Cumolzersetzung wegen ihrer Einfachheit. Wir konnten so die Aktivierungsenergie als Maß für die Aktivität des Katalysators bestimmen. Die Verwendung von p-Cymol sollte uns den Einfluß der Kernsubstitution liefern, aber nicht nur bei einem Katalysator und einer Temperatur, wie er von Roberts und Good (Lit.19) festgestellt wurde, sondern bei mehreren in ihrer Aktivität unterschiedlichen Katalysatoren und damit eine Kontrolle des Reaktionsmechanismus ermöglichen.

III. Experimentelles

1. Die Katalysatoren und ihre Herstellung

a) Synthetische Zeolithe vom Typ 13X:

Wie schon erwähnt, stellten die 13X-Zeolithe die eine Gruppe der von uns untersuchten Kontakte dar. Ihre charakteristischen Größen, die wir dem Mitteilungsblatt der Firma Linde's Air Products entnommen haben, sind:

Kristallstruktur:	kubisch
Gitterkonstante:	24,95 (Å)
Äußere Oberfläche:	1-3 (m ² /g)
Innere Oberfläche:	700-800 (m ² /g)
Porenvolumen:	0,35 (cm ³ /g) = 51Vol%

Die käufliche Form des 13X ist die Natriumform; deren chemische Zusammensetzung ist laut Analyse der Firma Linde:

0,83 ± 0,05	Na ₂ O	
1,00	Al ₂ O ₃	• x H ₂ O
2,48 ± 0,03	SiO ₂	

Das bei 500°C 14h entwässerte Produkt kann man als wasserfrei betrachten. Ein eigener Versuch mit einem 100 Val% Calcium enthaltenden Zeolithen ergab, daß der Gewichtsverlust zwischen 500 und 700°C nur noch 4(mg/g-Kat) ausmacht.

Der wasserfreie Zeolith enthält demnach 12,65 Gew% Natrium. Die dagegen eingetauschten Mengen des zweiwertigen

Kationen werden in Val% angegeben. Für den völligen Austausch der in einem Gramm Katalysator (wasserfrei) enthaltenen 126,5 mg Natrium sind von den verwendeten Ionen notwendig:

Ion**	Mg	Ca	Zn	Mn	Cd
Menge (mg)	66	110	180	151	308

für den gewünschten partiellen Austausch entsprechend weniger.

Nach Untersuchungen von D.W.Breck und Mitarbeitern (Lit.22) an den A-Zeolithen, die gleichfalls von der Firma Linde hergestellt werden, ändert sich die innere Oberfläche beim Austausch von Natrium gegen Calcium nur unwesentlich. Wir setzen deshalb voraus, daß sich auch beim 13% keine Veränderungen der inneren Oberfläche durch den Ersatz von Natrium gegen die oben aufgeführten Ionen ergeben.

Für den Austausch haben wir die Proben 14h bei 500°C getrocknet und ließen sie dann im Exsikkator 15 min abkühlen. Dann wurden sie gewogen und mit einer dem gewünschten Austausch entsprechenden Menge einer etwa 0,2 normalen Lösung des Chlorids des einzutauschenden Ions versetzt, deren Gehalt in mg/ml zuvor genau bestimmt worden war. Nur im Falle des Zinks wurde die Lösung des Sulfats verwendet, da das Chlorid hydrolysiert. Der Reinheitsgrad der verwendeten Chemikalien entsprach dem der Merckschen p.a. Reagenzien. Die Mischung blieb über Nacht stehen, dann war das Gleichgewicht erreicht. Der Katalysator wurde abgesaugt und die noch in der Lösung verbliebene Menge des einzutauschenden Ions ermittelt. Aus der Differenz des Anfangs- und Endwertes ergab sich die aufgenommene Menge.

Die Bestimmung beider Werte erfolgte bei allen in dieser Arbeit benutzten Ionen durch Titration mit Titriplex (R) III gegen Erio-T nach den Vorschriften der komplexometrischen Titration von G.Schwarzenbach (Lit.23). Um einen möglichst vollständigen Austausch des Natriums gegen die zweiwertigen Ionen zu erzielen, mußte die Lösung des öfteren erneuert werden.

Ein Austausch des Natriums gegen die Protonen des Wassers hat nicht stattgefunden, wie durch p_H -Messungen festgestellt werden konnte. Die bei der Verwendung der leicht hydrolysierenden Verbindungen höherwertiger Ionen eintretende Mitwirkung der Protonen beim Austausch war der Grund, weshalb nur

zweiwertige Ionen verwendet wurden. Anderenfalls wären protonenhaltige Katalysatoren entstanden, die keine definierte Untersuchung der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität beim Austausch von Natrium gegen z.B. Aluminium zugelassen hätten. Außerdem führt die Anwesenheit von Protonen im Katalysator bei der Reaktionstemperatur zu einer laufenden Verringerung der Aktivität, da die Protonen mit dem Gittersauerstoff als Wasser abgespalten werden, wie von uns an protonenhaltigen Katalysatoren festgestellt werden konnte.

Nach Griessbach (Lit.24) besteht bei höherwertigen Kationen die Möglichkeit, daß sie sich beim Eintauch in den Zeolithen teilweise durch die Mitnahme von Anionen aus der Lösung absättigen. Bei den von uns eingetauchten Ionen blieb die Anionenkonzentration in der Lösung vor und nach dem Austausch gleich. Die Absättigung erfolgte also nur durch die negativen Gitterladungen.

b) Dotierte γ -Aluminiumoxyde:

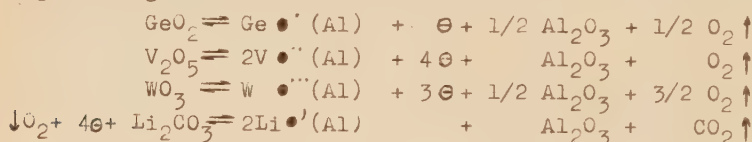
Das sowohl von Foitzick (Lit.25) zu den Leitfähigkeitsmessungen, als auch von uns zur Untersuchung seiner katalytischen Aktivität verwendete γ -Aluminiumoxyd wurde aus dem Bayerit R.D.6176 der Firma Peter Spence Widnes (GB) hergestellt. Es hat ein kubisch raumzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten von 6,84 (Å). Die Verunreinigungen des Bayerits sind nach einer Mitteilung der Herstellungsfirma in Gew%:

Fe	0,05
Si	0,02
Mg	0,01
Ca	0,03
Na	0,01
SO ₃	0,05

Der Bayerit wurde durch Entwässern bei 820°C (2h) in das γ -Aluminiumoxyd überführt und dies als wasserfrei für die Berechnung der notwendigen Dotierungsmengen zugrundegelegt. Sie erfolgte in Atom-%, d.h. bei einer Dotierung von einem Prozent ersetzen die Fremdatome jedes hundertste Aluminiumatom. Als Dotierungssubstanzen wurden die Oxyde der gewünschten Elemente beigemischt. Nur im Falle des Lithiums wurde das Carbonat verwendet, da sich aus dem Oxyd das nicht zersetzliche Hydroxyd bilden würde.

Das γ -Aluminiumoxyd wurde mit der entsprechenden Dotierungssubstanz zur Herstellung eines engen Kontaktes zwischen den beiden Stoffen 30 min lang in einer Reibschale verrieben. Dies ist notwendig, da bei der anschließenden Sinterung (15h bei 820°C unter Luftzutritt) der entstandenen Mischungen eine Festkörperreaktion (Hedvall 1912, Lit.30) stattfindet. Die Art der Reaktion und der große Überschuß des einen Reaktionspartners (γ -Al₂O₃) machen es wahrscheinlich, daß die Reaktion nur an der Oberfläche stattfindet.

Für die verwendeten Dotierungssubstanzen (GeO₂, V₂O₅, W₂O₃ und Li₂CO₃) lassen sich nach Hauffe (Lit.33) folgende Eingleichungen aufstellen:



Das Zeichen $\bullet'$ bedeutet eine Substitutionsstelle, die entweder positiv oder negativ geladen ist. Das in Klammern dahinterstehende Aluminium bezeichnet das substituierte Atom, das als Oxyd an den Kristall angebaut wird. Der stöchiometrisch notwendige oder überflüssige Sauerstoff wird entweder der umgebenden Luft entnommen ($\downarrow$) oder an sie abgegeben ($\uparrow$).

Eine Herstellung von Tabletten wie bei Foitzick erwies sich als nicht notwendig. Ein Versuch mit einem mit 4 Atom% W₂O₃ dotierten Aluminiumoxyd ergab nach der Sinterung sowohl in gepreßtem als auch in ungepreßtem Zustand die gleiche Aktivierungsenergie für die Cumolzersetzung.

Die Oberflächen des γ -Al₂O₃ und der dotierten Proben bestimmte freundlicherweise Herr Wall nach der BET-Methode für uns. Sie betragen in (m²/g) für:

γ -Al ₂ O ₃ und die mit Li ₂ CO ₃ dotierten Proben	: 147
mit 0,2 und 0,4% W ₂ O ₃ dotiertes Al ₂ O ₃	: 134
mit 1,0% V ₂ O ₅ und mit 1,0 und 2,0% W ₂ O ₃ dot.	
Al ₂ O ₃	: 120
mit 3,0% GeO ₂ und mit 2,5; 3,0 und 4,0% W ₂ O ₃	
dotiertes Al ₂ O ₃	: 114

Wie von Foitzick (Lit.25) festgestellt wurde, besteht bei der Verwendung von 820°C als Sintertemperatur keine Gefahr, daß sich das γ -Al₂O₃ schon in α -Al₂O₃ umwandelt.

2. Testsubstanzen

a) Cumol:

Die Cumolzersetzung bietet sich wegen ihrer Einfachheit als Testreaktion für die Bestimmung der Aktivität eines Crack-Katalysators an. Sie gestattet die Ermittlung der Aktivierungsenergie für diese eindeutig verlaufende Reaktion. Beim katalytischen Zerfall des Cumols entstehen nur Benzol und Propylen (Lit.26,27,28). Auch von uns konnte dies gaschromatographisch bestätigt werden.

In der von uns benutzten Apparatur wurden bei der Untersuchung der Reaktion die Bedingungen eines Differentialreaktors eingehalten, d.h. nur ein Bruchteil des durchgesetzten Cumols (weniger als 1%) wandelte sich in Benzol und Propylen um. Dazu mußte die Katalysatormenge je nach Aktivität des eingesetzten Kontaktes zwischen 20 und 600 mg variiert werden. So wird der Anteil der Rückreaktion vernachlässigbar klein, und die erhaltene Aktivierungsenergie ist auch tatsächlich nur die der Cumolspaltung. Die Untersuchung der Reaktionsflüssigkeit erfolgte gleichfalls im Gaschromatographen.

Die Messungen wurden zwischen 400 und 470°C ausgeführt. Der Cumoldampfdruck entsprach dem Atmosphärendruck (720 mm Hg). Nach Untersuchungen von Weisz und Prater (Lit.29) ist die Zersetzung des Cumols bei Dampfdrücken höher als 440 mm Hg unabhängig vom Cumoldampfdruck. Die Reaktion verläuft also nach der nullten Ordnung und erlaubt die Ermittlung der wahren Aktivierungsenergie.

Wie ebenfalls von Weisz und Prater festgestellt, ist das bei der Autoxydation des Cumols entstehende Cumolhydroperoxyd ein starkes Katalysatorgift, dessen Entfernung zur Ausführung eindeutiger Messungen unbedingt notwendig ist.

Unser Ausgangsprodukt war technisch rein. Es wurde deshalb zuerst über eine 40-Böden-Kolonne destilliert (diese Arbeit wurde im Labor von Dr. Sizmann im Institut für technische Physik der TH-München ausgeführt; wir möchten hierfür an dieser Stelle unseren Dank aussprechen). Die Fraktion mit dem Kp: 149 - 150°C wurde aufgefangen und der weiteren Reinigung nach Weisz und Prater (Lit.29) unterworfen. Das Cumol wurde durch eine Kolonne (Länge 1,50 m) geschickt, die ab-

wechselnd mit 5 cm dicken Schichten von getrocknetem Silikagel und frisch gebranntem Ton gefüllt war. Der Durchfluß betrug etwa 3 ml/min. Das aufgefangene Cumol wurde zur Verhinderung einer erneuten Autoxydation laufend unter Stickstoff gehalten und schließlich in einer braunen Flasche über getrocknetem 13X und unter Stickstoff aufbewahrt.

b) p-Cymol:

Roberts und Good (Lit.19) untersuchten als erste den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der katalytischen Depropylierung von Cumolen. Sie stellten fest, daß auch die substituierten Cumole in einfacher Weise in Propylen und den substituierten Benzolkern zerfallen. Ihre Untersuchungen führten sie an einem Si/Zr/Al - Kontakt und bei einer Temperatur durch. Nach ihren Ergebnissen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Substituenten wie CH_3 -, die die Elektronenkonzentration am Reaktionsort erhöhen, vergrößert und durch solche wie Cl -, die sie erniedrigen, verringert. Sie schlossen daraus, daß die heterogene Zersetzung über einen Carboniumionenmechanismus verläuft.

Wir wählten p-Cymol als Testsubstanz, um festzustellen, wie sich diese erhöhte Elektronenkonzentration an der Isopropylgruppe bei den verschiedenen aktiven Katalysatoren auswirkt.

Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie beim Cumol. Das p-Cymol wurde auch in der beim Cumol beschriebenen Weise gereinigt (die Fraktion mit dem K_p : 174°C wurde verwendet) und aufbewahrt.

3. Die Apparatur

a) Beschreibung der Apparatur:

Die von uns benutzte Anordnung ist eine modifizierte Schwab-Apparatur. Zuerst bestand sie nur aus Jenaer-Glas, war aber in diesem Zustand weitgehend für unsere Messungen unbrauchbar, da die Glaswände eine hohe Eigenaktivität zeigten, die bereits bei 360°C einsetzte. Damit war sie aktiver als verschiedene der von uns zu untersuchenden Katalysatoren.

Durch den Einbau der in der Zeichnung (Fig.1, S.14) angegebenen Quarzteile (eingelegtes Rohr in der heißen Zone,

Apparatur mit Schaltskizzen (Vorderansicht)

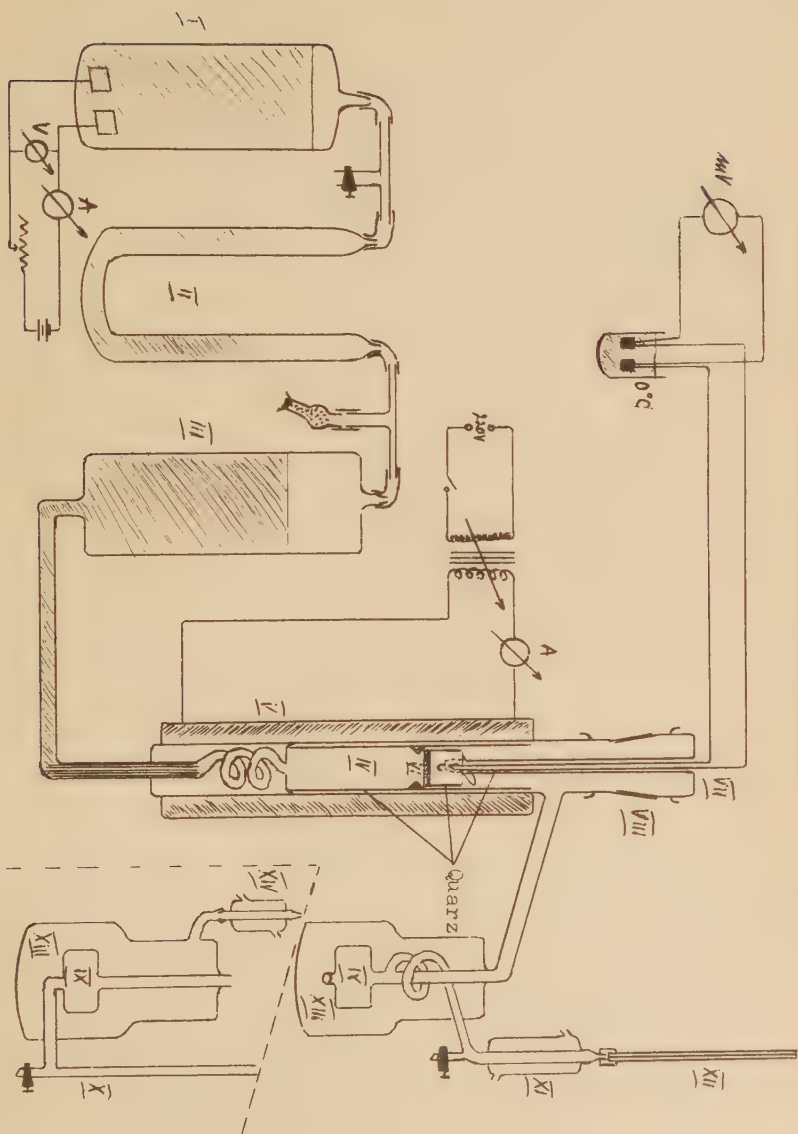


Fig. 1

Teil-Seitenansicht

Katalysatorbehälter und unterer Teil der Thermoelementzuführung, der mittels eines Übergangsstückes an dem aus Jenaer Glas bestehenden oberen Teil angebracht war), konnte das Einsetzen des katalytischen Glaseffektes auf über 470°C hinausgeschoben werden. Damit war die obere Temperaturgrenze für unsere Messungen festgelegt.

Zur Einhaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit des Cumols im Reaktionsraum diente das Elektrolysegefäß (I). Es war mit Natriumchloridlösung gefüllt. Die Stromquelle waren 2 hintereinandergeschaltete 2-Volt-Bleiakkumulatoren. Mittels eines Drehpotentiometers wurden 3,2 Volt an die Platinelektroden angeschlossen und während der Versuchsdauer auf eine konstant bleibende Leistung geachtet. Bei der von uns gewählten Leistung passierten 12 cm^3 Cumol/h den Reaktionsraum.

Das U-Rohr (II) wurde eingeschaltet, um das autoxydationsempfindliche Cumol vor dem Sauerstoff des im Elektrolysegefäß entstehenden Knallgases zu schützen. Die Absperrflüssigkeit war Vakuumpumpenöl mit niedrigem Dampfdruck.

Der Voratsbehälter für Cumol (III) war mit schwarzem Papier umgeben, einschließlich des zuführenden Glasrohres mit den Kapillaren, um die durch Lichteinwirkung beschleunigte Autoxydation des Cumols auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Die Kapillaren gewährleisteten ein gleichmäßiges Verdampfen des Cumols ohne Siedeverzüge. Die darüber befindliche Glasschlange dient der gründlichen Vorwärmung des Cumols auf die Reaktionstemperatur.

Der um den Reaktionsteil (IV) gewickelte Ofen (V) bestand aus Kanthaldraht auf einer Lage Asbestpappe und war gegen die Wärmeabstrahlung nach außen durch mehrere Schichten Asbestschnur isoliert. Die Ofenheizung erfolgte über einen Transformator, der die Einstellung der für die gewünschte Temperatur notwendigen Stromstärke erlaubte.

Der Cumoldampf passierte den mit Katalysator gefüllten Behälter (VI). Direkt darüber wurde mit einem Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement (VII) die Temperatur gemessen. Der am unteren Ende der Thermoelementzuführung befindliche Haken dient zum Einbringen des Katalysatorbehälters.

Der Schliff (VIII) wurde durch eine Teflonmanschette

abgedichtet, da die Verwendung von Vakuummfetten wegen deren Löslichkeit in Cumol ausgeschlossen war.

Die Reaktionsprodukte gelangten nun, zusammen mit dem unumgesetzten Cumol, in den Teil (IX). An diesem ist nach vorn das Manometer (λ) angebracht, auf dem die Staudrucke abgelesen werden, die den dazugehörigen Temperaturen entsprechen. Die Manometerflüssigkeit ist das Cumol selbst. Nach rechts oben ist an dem Teil (IX) über einer Spirale der Kühler (XI) angebracht. Er soll die durch das entweichende Propylen mitgerissenen kondensierbaren Anteile zurückhalten, damit die dahinter befindliche Ausströmkapillare (XII) nicht verstopft. Die von uns verwendete Kapillare hat eine Länge von 45 cm und eine lichte Weite von 0,3 mm. Sie war durch ein Stück Plastikschauch mit dem Kühler verbunden.

Der Teil (IX) war von einem Siedethermostaten (XIII) umgeben, der eine Flüssigkeit enthielt, die während des Versuches in dauerndem Sieden gehalten wurde. Dies war notwendig, da das bei der Reaktion entstehende Propylen sehr gut in Cumol und Benzol löslich ist (Lit.29). Das Cumol mußte deshalb auf einer Temperatur kurz unterhalb seines Siedepunktes gehalten werden, damit das Propylen in die Gasphase übergetrieben wurde.

Bei den Versuchen mit Cumol ($K_p:149-150^{\circ}\text{C}$) befand sich o-Xylol ($K_p:144^{\circ}\text{C}$) im Gefäß (XIII), bei denen mit p-Cumol ($K_p:174^{\circ}\text{C}$) dagegen Pseudo-Cumol ($K_p:167^{\circ}\text{C}$). Der Kühler (XIV) sorgte für die Kondensation der im Gefäß (XIII) siedenden Flüssigkeit.

Die Meßmethode beruhte auf der Tatsache, daß sich bei jeder Temperatur ein solcher Staudruck auf dem Manometer einstellte, bei dem die in der Zeiteinheit entstehende Menge Propylen gerade aus der Kapillare ausströmte. Dieser stationäre Zustand war dann jeweils ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der entsprechenden Temperatur.

Während der Versuchsdauer waren alle Glasteile oberhalb des Ofens und das Gefäß (XIII) durch Asbestschnur gegen Temperaturschwankungen geschützt.

b) Erläuterung eines Meßvorganges

Der vorgetrocknete Katalysator (14h bei 500°C) wird noch heiß in den Katalysatorbehälter gefüllt und kann dann im

Exsikkator 5 min abkühlen, wird gewogen und in die schon auf 500°C vorgeheizte Apparatur gebracht. Auch die Flüssigkeit im Gefäß (XIII) befindet sich dann schon im Sieden. Nachdem die Apparatur verschlossen und der Schliffteil mit Asbestsehnur unwickelt ist, wird die Elektrolysezelle angeschaltet, und man läßt den Katalysator bei 500°C so lange mit Cumol überströmen, bis alle Luft aus der Apparatur verdrängt ist und sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. Diese Vorbehandlung des Katalysators bei einer oberhalb des Meßbereiches liegenden Temperatur hat den Vorteil, daß Schwankungen durch irreversible Veränderungen des Kontaktes während der Messung weitgehend vermieden werden. Dann beginnt der eigentliche Meßvorgang, bei dem man die gewünschte Temperatur wählt und wartet, bis sich auf dem Manometer eine konstante Höhe eingestellt hat.

IV. Meßergebnisse

1. Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren:

Um die Aktivierungsenergien zu erhalten, mußten die Arrheniusgeraden aufgenommen werden. Hierzu wurden die dekadischen Logarithmen der abgelesenen Höhen ($\lg k$) gegen die entsprechenden reziproken Temperaturen ($\frac{1}{T}$) aufgetragen.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergien (q) erfolgte nach der umgeformten Arrheniusgleichung:

$$q = \frac{\lg k_1 - \lg k_2}{10^3 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} 4,57 \left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \quad (1)$$

k_1 Höhe bei der Temp.
 k_2 Höhe bei der Temp.

Die Häufigkeitsfaktoren der von uns untersuchten Katalysatoren erhielten wir nach der Beziehung:

$$\lg k_0 = \lg k_T + \frac{0,4343q}{RT} \quad (2)$$

k_0 Höhe bei der Temp.unendl.
 k_T Höhe bei der Temp.T
 q Aktivierungsenerg. ($\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$)
 R 1,98 (cal/Mol Grad)

Sie sind auf 100 m² Katalysatoroberfläche bezogen. Von jedem Katalysator wurden zwei Parallelbestimmungen ausgeführt und die Ergebnisse beider gemittelt ($\bar{q}$, $\lg \bar{k}_0$).

Eine Anwendung der Thetaregel ergab, daß die Werte für die Cumol- und die p-Cymolzersetzung auf der gleichen Geraden liegen (Fig.6, S.26).

Die Thetaregel besagt, daß eine Temperatur (Θ) existiert, bei der eine Reaktion an verschiedenen Katalysatoren gleich schnell verläuft. Graphisch ergibt sich diese Temperatur aus dem Schnittpunkt der Arrheniusgeraden, die von den Katalysatoren aufgenommen wurden. Bequemer läßt sich diese Temperatur jedoch aus der Neigung der Geraden ermitteln die man erhält, wenn man die Logarithmen der Häufigkeitsfaktoren, extrapoliert auf die Temperatur unendlich und bezogen auf eine Oberflächeneinheit, gegen die Aktivierungsenergien aufträgt.

Die Werte an den 13X-Zeolithen und an den dotierten γ -Aluminiumoxyden ergeben jeweils eine eigene Thetagerade, wobei die der Aluminiumoxyde gegenüber der der Zeolithe etwas nach oben verschoben ist (Fig. 6, S. 26).

Die aus der Geraden errechneten Thetatemperaturen betragen:

$$\Theta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,4343 (56200 - 12300)}{1,98 (17,37 - 6,07)} = 852^\circ\text{K} = 579^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\Theta_{\text{Zeol.}} = \frac{0,4343 (54700 - 33200)}{1,98 (16,55 - 10,80)} = 821^\circ\text{K} = 548^\circ\text{C} \quad (4)$$

Ergebnisse:

Tab. 2 Die Aktivierungsenergien der partiell ausgetauschten Calcium-Zeolithe für die Cumol- und die p-Cymol-Zersetzung in (kcal/Mol):

Katalysator	Cumol			p-Cymol		
	q_1	q_2	$\bar{q}$	q_1	q_2	$\bar{q}$
100 % Na	52,8	56,6	54,7	35,5	34,3	34,9
14,9%Ca	48,0	45,7	46,8	29,1	28,6	28,9
31,3%Ca	38,9	37,3	38,1	23,2	25,2	24,2
40,9%Ca	28,3	29,4	28,8	18,9	19,3	19,1
58,7%Ca	24,7	24,0	24,4	14,8	15,0	14,9
69,5%Ca	28,8	28,6	28,7	18,1	18,9	18,5
83,7%Ca	28,3	29,3	28,8	18,7	18,1	18,4
100 % Ca	29,4	29,0	29,2	17,1	18,5	17,8

Tab.3 Aktivierungsenergien (in kcal/mol) und Häufigkeitsfaktoren (bezogen auf 100 m² Katalysatoroberfläche) der mit den übrigen Ionen ausgetauschten Zeolithe für die Cumolzersetzung:

Katalysator	Aktivierungsenergien			Häufigkeitsfaktoren		
	q ₁	q ₂	$\bar{q}$	$\lg k_0^1$	$\lg k_0^2$	$\lg k_0^3$
12,4 % Mn	46,5	44,8	45,6	14,33	13,81	14,07
25,1 % Mn	36,1	35,3	35,7	11,55	12,27	11,91
38,4 % Mn	44,1	45,1	44,6	13,82	14,09	13,96
50,5 % Mn	43,3	44,5	43,9	13,54	13,98	13,76
12,1 % Cd	54,0	58,0	56,0	16,09	17,71	16,90
24,1 % Cd	63,5	68,5	66,0	19,00	20,74	19,87
12,8 % Zn	42,7	44,2	43,5	13,28	13,82	13,55
27,5 % Zn	33,3	33,1	33,2	10,83	10,76	10,80
39,4 % Zn	34,1	36,6	35,3	11,27	11,90	11,59
50,4 % Zn	34,8	37,6	36,2	10,88	11,66	11,27
66,9 % Zn	36,6	38,4	37,5	11,41	11,59	11,50
80,2 % Zn	35,3	37,2	36,2	10,96	11,54	11,25
7,5 % Mg	46,8	46,5	46,7	14,52	14,58	14,55
15,3 % Mg	32,0	31,0	31,5	10,22	9,99	10,10
23,4 % Mg	22,9	26,5	24,7	7,88	8,89	8,39
35,6 % Mg	27,6	28,6	28,1	9,17	9,48	9,32
41,6 % Mg	28,6	26,5	27,5	9,47	9,83	9,65
54,1 % Mg	28,9	29,7	29,3	9,58	9,86	9,74

Tab.4 Aktivierungsenergien (in kcal/mol) und Häufigkeitsfaktoren (bezogen auf 100 m² Katalysatoroberfläche) von γ -Aluminiumoxyden mit verschiedenen Dotierungen für die Cumolzersetzung:

Katalysator	Aktivierungsenergien			Häufigkeitsfaktoren		
	q ₁	q ₂	$\bar{q}$	$\lg k_0^1$	$\lg k_0^2$	$\lg k_0^3$
2 % Li ₂ CO ₃	54,4	58,0	56,2	16,85	17,88	17,37
1 % V ₂ O ₅	42,0	42,5	42,3	13,90	14,08	13,99
3 % GeO ₂	47,0	49,0	48,0	15,29	15,84	15,57

Tab.5 Die Häufigkeitsfaktoren der partiell ausgetauschten Calcium-Zeolithe für die Cumol- und die p-Cymolzer-
setzung bezogen auf 100 m² Katalysatoroberfläche:

Katalysator	Cumol			p-Cymol		
	lg k ₀ ¹	lg k ₀ ²	lg k ₀	lg k ₀ ¹	lg k ₀ ²	lg k ₀
100 % Na	15,98	17,12	16,55	11,07	10,70	10,89
14,9%Ca	14,66	13,88	14,27	9,47	9,32	9,40
31,3%Ca	11,60	12,04	11,82	7,87	8,48	8,18
40,9%Ca	9,10	9,54	9,32	6,83	6,92	6,88
58,7%Ca	8,40	9,13	8,77	6,04	6,20	6,12
69,5%Ca	9,63	9,55	9,59	6,65	6,90	6,78
83,7%Ca	9,28	9,82	9,55	6,84	7,39	7,12
100 % Ca	9,66	9,56	9,61	6,39	6,91	6,65

Tab.6 Die Aktivierungsenergien der mit verschiedenen Mengen WO₃ und mit 6% Li₂CO₃ dotierten γ-Aluminiumoxyde für die Cumol- und die p-Cymolzer-
setzung in kcal/Mol:

Katalysator	Cumol			p-Cymol		
	q ₁	q ₂	$\bar{q}$	q ₁	q ₂	$\bar{q}$
γ-Al ₂ O ₃	55,4	53,0	54,2	37,7	37,2	37,5
0,2 % WO ₃	39,6	42,0	40,8	32,0	29,6	30,8
0,4 % WO ₃	31,3	30,5	30,9	24,0	22,8	23,4
1,0 % WO ₃	25,1	26,3	25,7	17,7	17,4	17,5
2,0 % WO ₃	16,8	17,4	17,1	13,1	12,7	12,9
2,5 % WO ₃	16,8	16,2	16,5	11,4	12,4	11,9
3,0 % WO ₃	16,8	17,4	17,1	12,0	12,6	12,3
4,0 % WO ₃	21,7	21,6	21,7	14,7	13,9	14,3
6,0% Li ₂ CO ₃	62,5	61,3	61,9	44,5	41,1	42,8

Tab.7 Die Häufigkeitsfaktoren der mit verschiedenen Mengen WO_3 und 6% Li_2CO_3 dotierten γ -Aluminiumoxyde für die Cumol- und die p-Cymolzersetzung bezogen auf 100 m^2 Katalysatoroberfläche:

Katalysator	Cumol			p-Cymol		
	$\lg k_0^1$	$\lg k_0^2$	$\lg^{-}k_0$	$\lg k_0^1$	$\lg k_0^2$	$\lg^{-}k_0$
γ - Al_2O_3	17,12	16,47	16,79	12,39	12,22	12,30
0,2 % WO_3	12,86	13,53	13,19	11,20	10,39	10,80
0,4 % WO_3	10,66	11,01	10,84	8,83	8,45	8,64
1,0 % WO_3	9,18	9,59	9,39	7,24	7,24	7,24
2,0 % WO_3	7,29	7,08	7,19	6,27	6,17	6,22
2,5 % WO_3	7,12	6,88	7,00	6,06	6,32	6,19
3,0 % WO_3	7,15	6,99	7,07	6,00	6,15	6,07
4,0 % WO_3	8,12	8,00	8,06	6,58	6,35	6,46
6% Li_2CO_3	19,07	18,76	18,92	14,42	14,31	14,36

2. Fehlerdiskussion

Da die Leistung der Elektrolysezelle im Laufe des Versuches langsam abnahm, mußte sie des öfteren nachgeregelt werden. Die dadurch auftretenden Schwankungen betrugen etwa $\pm 3\%$ um den Mittelwert von $12 \text{ cm}^3/\text{h}$.

Die Temperatur konnte auf $\pm 2^\circ\text{C}$ genau abgelesen werden. Die Cumolmenge des Vorratsbehälters reichte für mehrere Messungen. Es konnte also unterdessen teilweise eine Autoxydation eintreten. Um die relativen Unterschiede der Aktivierungsenergien der einzelnen Katalysatoren zueinander möglichst genau zu erhalten, wurden die Parallelbestimmungen jeweils an erster und letzter, zweiter und vorletzter etc. Stelle einer Cumolfüllung ausgeführt. Die Differenzen der Aktivierungsenergien zwischen zwei Parallelbestimmungen erreichten so maximal 10% bei den höheren Aktivierungsenergien, bei den kleinen waren sie geringer.

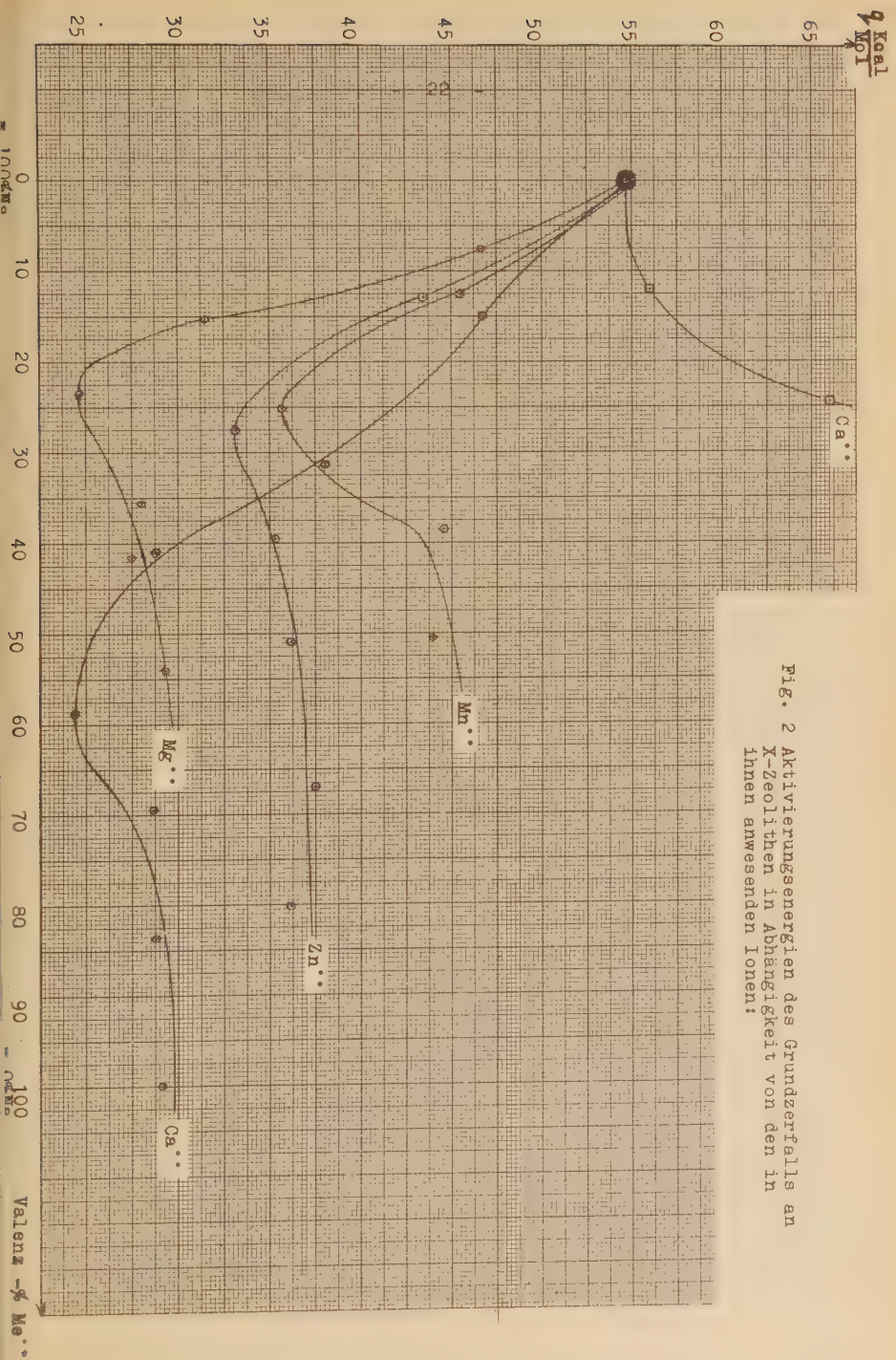


Fig. 2 Aktivierungsenergien des Grundzerfalls an
 X-Zeolithen in Abhängigkeit von den in
 ihnen anwesenden Ionen:

Fig. 3 Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien des Cumol- und des p-Cymolzerfalls an X-Zeolithen in Abhängigkeit von ihrem Calciumionengehalt:

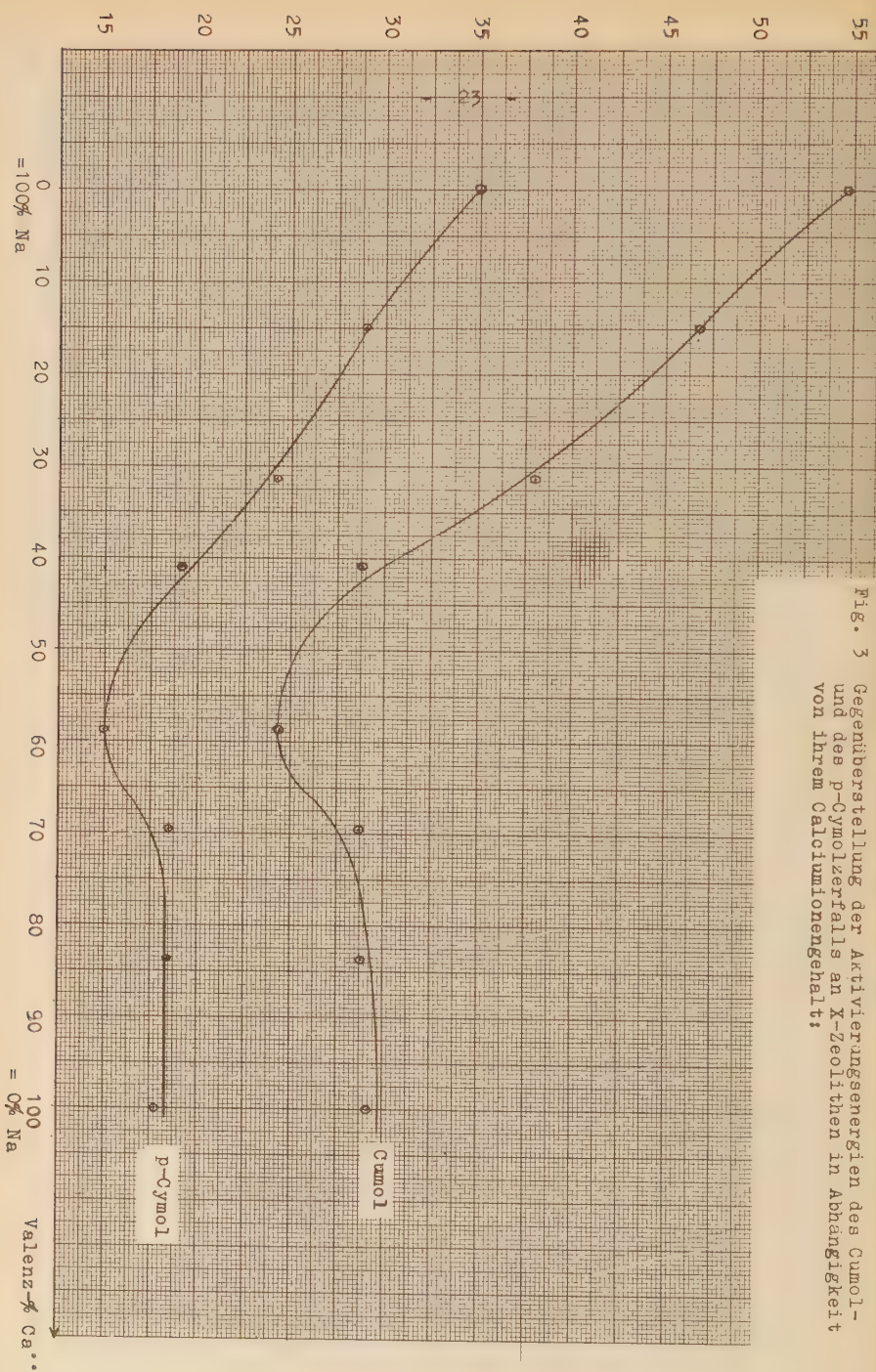
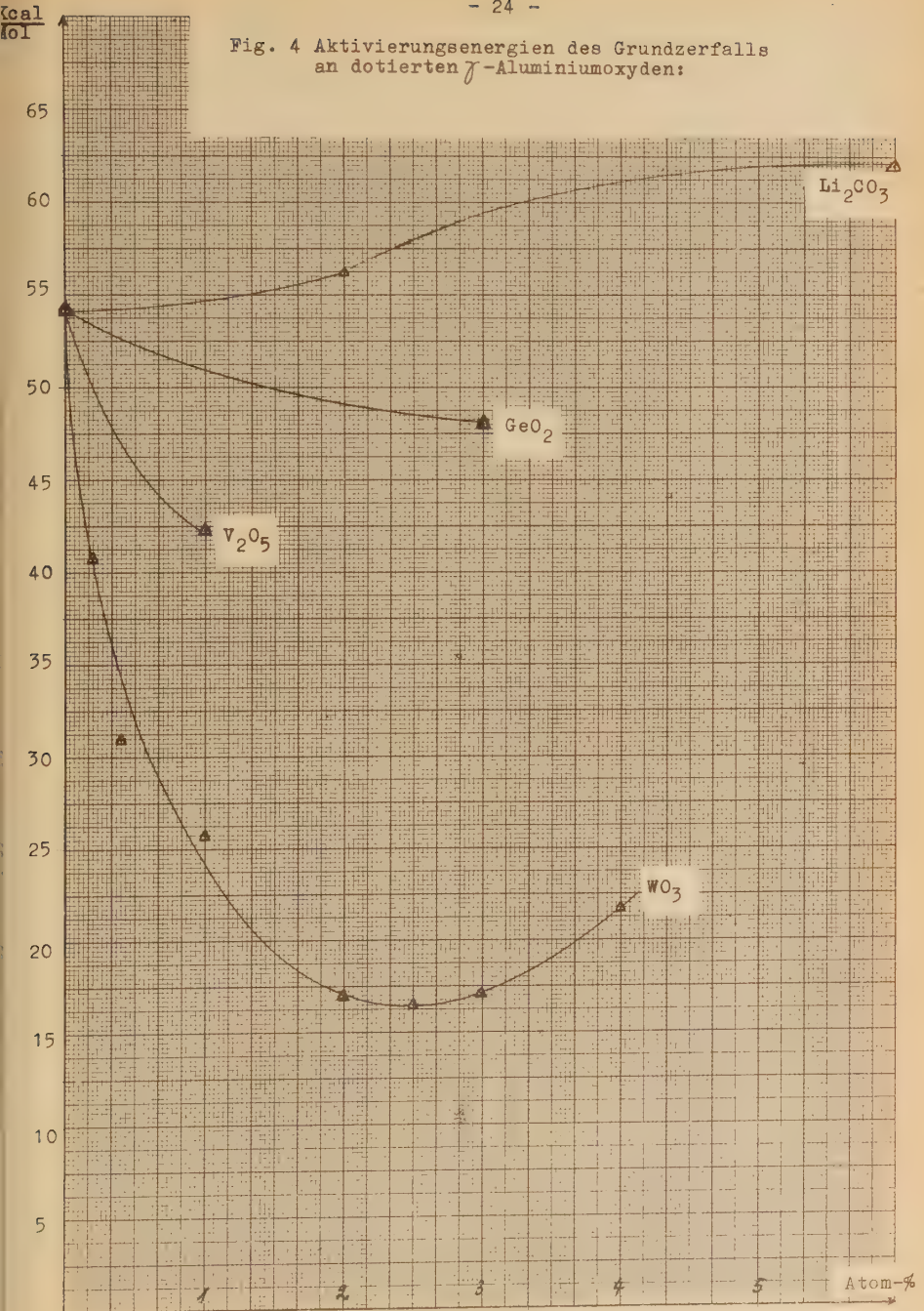


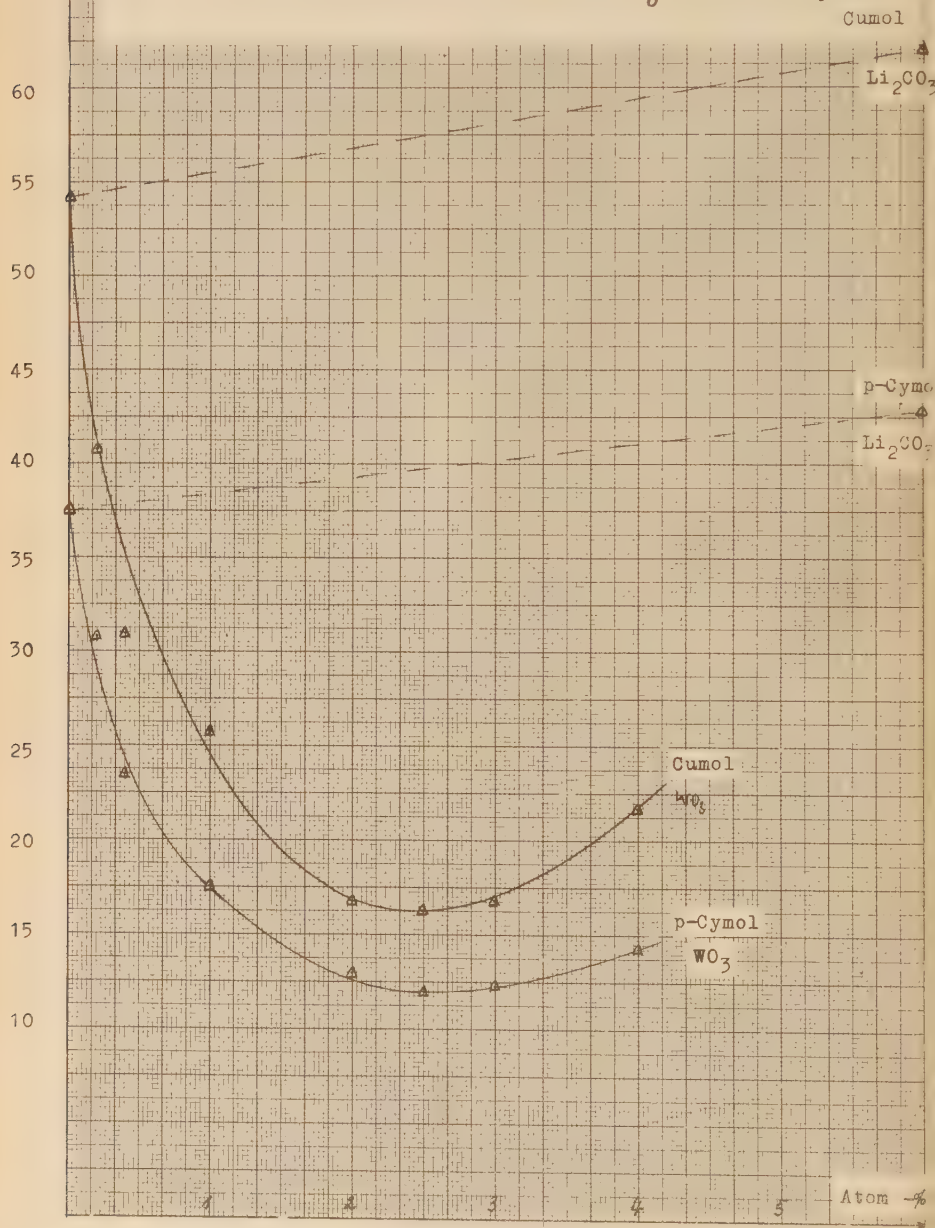
Fig. 4 Aktivierungsenergien des Grundzerfalls
an dotierten γ -Aluminiumoxyden:



$\eta \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$

- 25 -

Fig. 5 Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien des Cumol- und des p-Cymolzerfalls an dotierten γ -Aluminiumoxyden:

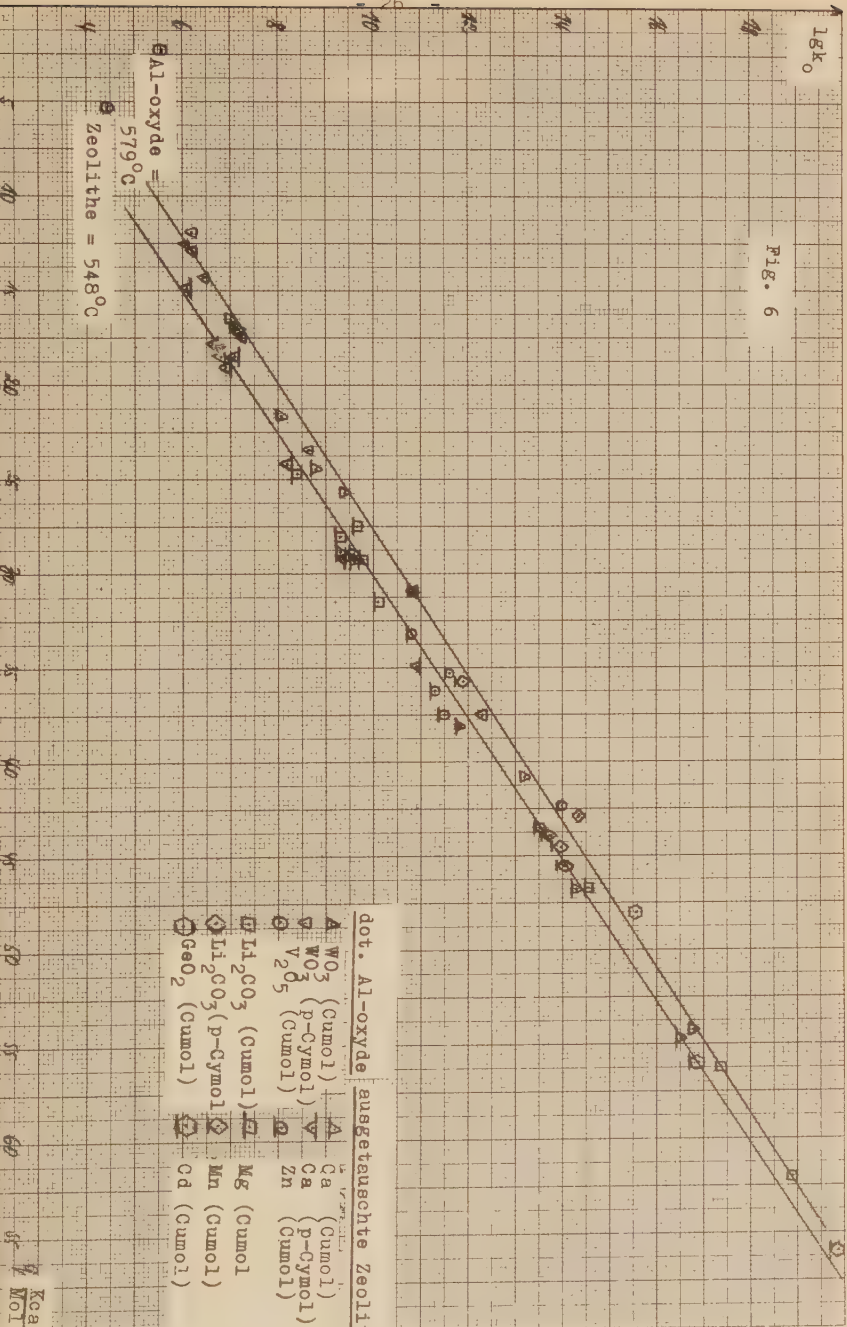


Log₁₀

Fig. 6

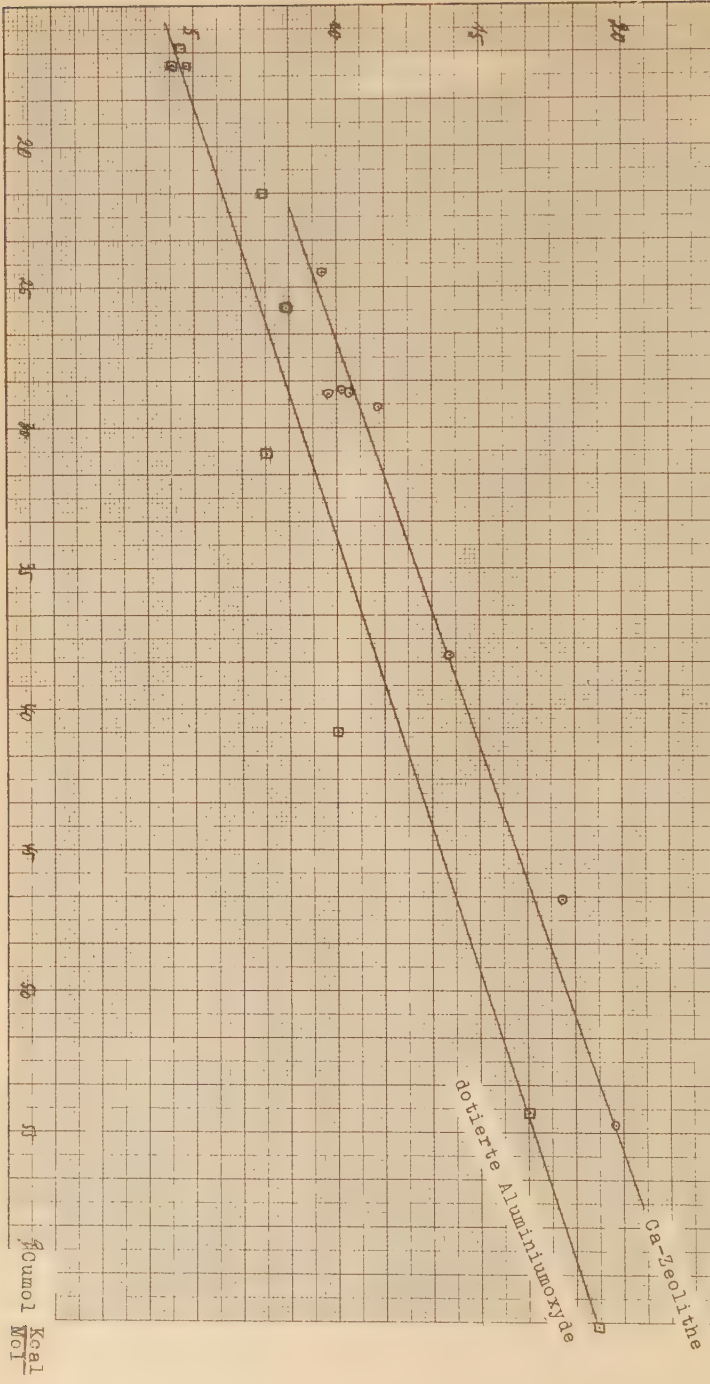
Al-oxyde = 579°C
Zeolithe = 548°C

dot. Al-oxyde	ausgetauschte Zeolithe
△ WO ₃ (Cumol)	△ Ca (Cumol)
▽ WO ₃ (p-Cymol)	▽ Ca (p-Cymol)
○ V ₂ O ₅ (Cumol)	○ Zn (Cumol)
□ Li ₂ CO ₃ (Cumol)	□ Mg (Cumol)
◇ Li ₂ CO ₃ (p-Cymol)	◇ Mn (Cumol)
⊖ GeO ₂ (Cumol)	⊖ Cd (Cumol)



Heat of adsorption of
p-Cymol
Kcal
Mol

Fig. 7



V. Diskussion

1. Ergebnisse an den dotierten γ -Aluminiumoxyden

a) Halbleitereigenschaften:

Die Klasse der Halbleiter umfaßt nichtmetallische Stoffe mit elektronischem Leitungsmechanismus, die sowohl kristallin als auch amorph sein können. Der Bereich der Leitfähigkeiten dieser Klasse läßt sich nach A.F. Joffé (Lit.34) folgendermaßen begrenzen:

$$10^{-12}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) < \sigma_{\text{Halbleiter}} < 10^4(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$$

Zwischen Halbleitern und Isolatoren besteht kein prinzipieller, sondern nur ein quantitativer Unterschied bezüglich der Leitfähigkeit.

$$\sigma_{\text{Isolator}} < 10^{-12}(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$$

Nach dem Bändermodell sind das Valenzband, das mit Elektronen besetzt ist und das nächste energetisch höher liegende, aber im unangeregten Zustand von Elektronen völlig freie Band (Leitfähigkeitsband) durch eine mehr oder weniger breite verbotene Zone (E_0) getrennt, in deren Mitte die Fermigrenze (E_F) liegt. Bis auf eine kleine Korrektur, bedingt durch die Verschiedenheit der effektiven Massen des Elektrons (m_n) und des Defektelektrons ($m_{L\ddot{o}}$), ist diese Lage unabhängig von der Temperatur (Fig.7):

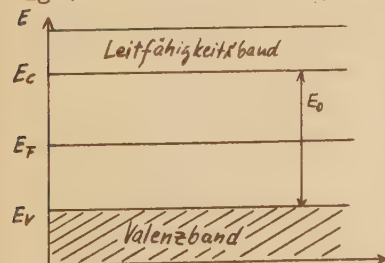
$$E_F = 1/2(E_C - E_V) + 3/4 kT \ln m_{L\ddot{o}}/m_n \quad (5)$$

E_C Energie des unteren Randes des Leitfähigkeitsbandes

E_V Energie des oberen Randes des Valenzbandes

k Boltzmann-Konstante T Temperatur

Fig.7



Beim absoluten Nullpunkt ist ein Halbleiter ein Isolator, da kein Elektron die Energie besitzt, um die verbotene Zone zu überspringen. Mit steigender Temperatur nimmt die Zahl der Elektronen zu, die die notwendige Energie besitzen (E_0), was sich in einer starken Zunahme der Leitfähigkeit

bemerkbar macht, wie die folgende Gleichung zeigt:

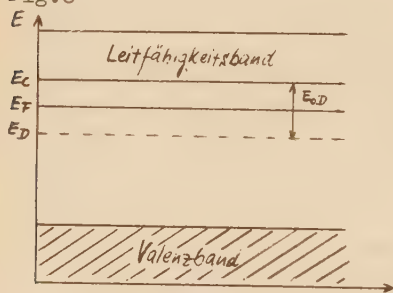
$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (6)$$

σ Leitfähigkeit bei der Temperatur T ; k Boltzmann-Konst.

σ_0 Leitfähigkeit bei $\infty^\circ K$; E_0 Energieunterschied zwischen dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes und dem oberen Rand des Valenzbandes (Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit)

Das bisher Gesagte gilt für Eigenhalbleiter. Nun bedarf aber ein Halbleiter, um Eigenhalbleiter zu sein, einer Reinheit, wie sie bei den normalerweise verwendeten Stoffen nicht vorkommt. Auch unser Aluminiumoxyd ist nicht ganz stöchiometrisch aufgebaut. Es enthält einen kleinen Aluminiumüberschuß, der nach Verwey (Lit.35) statistisch auf Zwischengitterplätzen verteilt ist. Die daraus folgende n-Leitung wurde durch Hartmann (Lit.36) und durch Foitzick (Lit.25) experimentell bestätigt. Nach Spenke (Lit.38) verhält sich das Aluminium auf den Zwischengitterplätzen genau wie andere Substitutionsatome, die Aluminium gegenüber höherwertig sind, nämlich wie in einem Me-

Fig.8



dium der Dielektrizitätskonstanten des Aluminiumoxyds ($\epsilon=5$).

D.h. die Ionisationsenergie ist um den Faktor $\frac{1}{\epsilon^2}$ gegenüber dem Wert im Vakuum kleiner, wodurch diese sogenannten Donatorterme (E_D) energetisch bis dicht unter den unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes rücken (Fig.8). Die Leitfähigkeit wird

also zunehmen. Die Erhöhung der Elektronenkonzentration führt zu einem Ansteigen des Fermi-Niveaus, es liegt nun zwischen den Donatortermen und dem unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes (Fig.8). Mit steigender Temperatur werden die Donatoren zunehmend ionisiert, die Elektronenkonzentration nimmt ab und das Fermi-Niveau sinkt, bis es bei völliger Donatorerschöpfung die Lage des ungestörten Eigenhalbleiters erreicht. In der Leitfähigkeitskurve macht sich

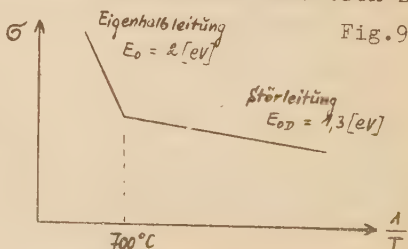
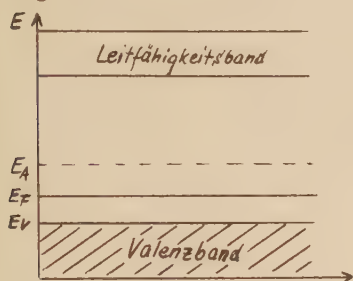


Fig.9

dieser Übergang vom n- zum Eigenhalbleiter durch einen Knick bemerkbar (Fig.9). Beim γ -Aluminiumoxyd liegt dieser Knick bei 700°C (Lit.25).

Die Dotierung mit Akzeptoren (beim Al_2O_3 mit Li_2CO_3)(E_A) führt zu einer Verringerung der Elektronenkonzentration und damit zu einem Absinken der Fermi-Grenze (Fig.10). Mit steigender Temperatur werden die Akzeptoratomte in zunehmendem Maße

Fig.10



ionisiert. Dies führt zu einer Zunahme der Elektronenkonzentration in diesem Gebiet, wodurch die Fermi-Grenze ansteigt und im Falle der Akzeptorerschöpfung wiederum die gleiche Lage wie im Eigenhalbleiter erreicht. Nach A.F.Joffé (Lit.34) ist das Produkt der Ladungsträger nur mit der Temperatur veränderlich.

$$n_e \cdot n_{L\ddot{o}} = n_o^2 = f(T) \quad (7)$$

n_o ist die Inversionsdichte

Daraus ergeben sich die Bedingungen für den Eigenhalbleiter zu $n_e = n_{L\ddot{o}} = n_o$, den Elektronenhalbleiter zu $n_e > n_{L\ddot{o}}$ und den Defektelektronenhalbleiter zu $n_e < n_{L\ddot{o}}$.

b) Die Aktivierungsenergien:

Ausgehend vom undotierten γ -Aluminiumoxyd fällt die Aktivierungsenergie sowohl der Cumol- als auch der p-Cymolzersetzung mit zunehmender Dotierung nach n (in der Reihenfolge der Wertigkeit des Kations der Dotierungssubstanz GeO_2 , V_2O_5 und WO_3). Bei p-Dotierung (Li_2CO_3) steigt sie dagegen an (Figg.4,5; S.24,25).

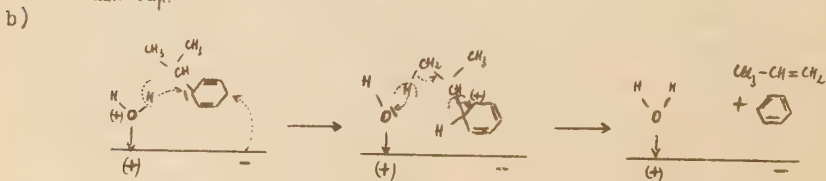
Aus dem Vergleich der Aktivierungsenergien der Cumol- und der p-Cymolzersetzung bezogen auf einen Katalysator ergibt sich, daß die Methylgruppe in Parastellung, die eine Erhöhung der Elektronenkonzentration an dem mit der Isopropylgruppe verbundenen C-Atom des Benzolkerns bewirkt, (die Dipolmomente beider Verbindungen veranschaulichen dies: Cumol 0,65 D; p-Cymol 0 D) zu einer Verringerung der Aktivierungsenergie führt (Fig.5, S.25). In gleicher Weise können auch die n-dotierten

Aluminiumoxyde durch eine Erhöhung der Elektronenkonzentration an der reagierenden Isopropylgruppe die Aktivierungsenergien herabsetzen. Der Katalysator wirkt also in diesem Falle wie ein elektronenliefernder Substituent in p-Stellung. Diese Deutung der Wirkungsweise des Crack-Katalysators steht, ausgenommen Bitepazh, im Gegensatz zu der überwiegend vertretenen Ansicht, daß die Aktivität eines Crack-Kontaktes durch seine Acidität, also eine elektronenanziehende Stelle, bedingt ist.

Wir neigen nun zu der Ansicht, daß sowohl die negativen als auch die positiven Ladungen für einen guten Crack-Katalysator notwendig sind. Eine Dotierung mit höherwertigen Substanzen wie z.B. WO_3 erhöht die Elektronenkonzentration in stärkerem Maße als eine Dotierung mit V_2O_5 oder GeO_2 . Gleichzeitig entsteht nach der Ionisierung dieses Donatoratoms ein höher geladenes positives Ion im Falle des WO_3 als bei der Dotierung mit V_2O_5 oder GeO_2 (siehe Einbaugleichungen S.11). Da die Dotierung in unserem Falle vorwiegend an der Oberfläche stattgefunden haben wird (siehe S.11), ist das ionisierte Donatorzentrum für die Cumolmolekeln auch zugänglich.

Das mit WO_3 dotierte Aluminiumoxyd wird also mit seiner hohen Elektronenkonzentration als der stärkste elektronenabstoßende Substituent wirken können und andererseits stellt das W^{+++} die aktivste saure Stelle dar. In Übereinstimmung damit senkt eine Dotierung mit WO_3 am stärksten die Aktivierungsenergie, gegenüber V_2O_5 und GeO_2 (Fig.4, S.24)

Ob das W^{+++} (oder das V^{++} oder das Ge^+) nun direkt als Lewis-Säure (Fall a) oder nach seiner Hydratisierung als Brönsted-Säure (Fall b) wirkt, kann an Hand unserer Ergebnisse nicht entschieden werden. Es soll deshalb der Reaktionsgang nach unseren Vorstellungen auf beide Arten angegeben werden:



Daß beide Ladungen in genügender Ausbildung vorhanden sein müssen, zeigt uns die Erhöhung der Aktivierungsenergie durch p-Dotierung des Al_2O_3 gegenüber dem undotierten Aluminiumoxyd (Fig.4,S.24). Hier wird die Elektronenkonzentration nach Gleichung 7 (S.30) durch die Erhöhung der Löcherkonzentration stark gesenkt. Die positiven Löcher allein, die sich wegen ihrer Abstoßung in möglichst großer Entfernung voneinander anordnen werden und somit in ihrer Stärke etwa den Ge^+ -Zentren entsprechen, haben also eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zur Folge.

Es ist auch keine Einordnung der Cumol-Zersetzung unter die Donator- oder Akzeptor-Reaktionen möglich, da sowohl der Katalysator als auch das Substrat gleichzeitig als Donator und Akzeptor wirken.

c) Vergleich der Aktivierungsenergien der Cumolzersetzung mit denen der Leitfähigkeit:

Die Leitfähigkeitswerte sind der Dissertation von Foitzick (Lit.25,S.62) entnommen. Sie gelten für die Störäste der Leitfähigkeiten der dotierten γ -Aluminiumoxyde bei 550°C .

Tab.8

Aktivierungsenergie der Leitf. in (eV)	Atom-% Dot.	Aktivierungsenergie der Cumolsp. in (kcal/Mol)
1,2	3 GeO_2	48,0
1,2	1 V_2O_5	42,3
1,3	0,2 WO_3	40,8
1,3	0,4 WO_3	30,9
1,2	1 WO_3	25,7
1,2	2 WO_3	17,1
1,2	3 WO_3	16,5
1,2	4 WO_3	21,7
1,3	undot. γ - Al_2O_3	54,2
1,4	2 Li_2CO_3	56,2

Aus der Tab.8 ist zu entnehmen, daß sich die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit analog verhält, wie die der Cumolzersetzung; d.h. beide steigen sie gegenüber der des undotierten Aluminiumoxyds bei p-Dotierung an und fallen bei

n-Dotierung, wenngleich die Unterschiede bei den Leitfähigkeitswerten geringer sind.

Sowohl die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit als auch der Cumolzersetzung stehen in eindeutiger Beziehung zum Abstand der Fermi-Grenze (E_F) vom unteren Rand des Leitfähigkeitsbandes (E_C). P-Dotierungen vergrößern diesen Abstand (Fig.10) und auch die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Cumolzersetzung (Tab.8), während durch n-Dotierungen sowohl dieser Abstand (Fig.8) als auch die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Cumolzersetzung verringert werden (Tab.8).

2. Ergebnisse an den Zeolithen vom Typ 13X

Zuerst muß darauf hingewiesen werden, daß nur mit Calcium ein völliger Austausch gegen das ursprünglich vorhandene Natrium möglich war. Die zweiwertigen Ionen mit einem kleineren Ionenradius wie Magnesium und Zink konnten nur zu 54 bzw. 80 Val-% im Zeolithen angereichert werden. Für Cadmium und Mangan ist kein quantitativer Austausch versucht worden.

Zur Erklärung der erwähnten Tatsache kann man die Vorstellung heranziehen, daß die negativen Gitterladungen in verschiedenen Entfernungen voneinander angeordnet sind und deshalb nur das größere Calcium in der Lage ist, alle diese Entfernungen zu überbrücken und jeweils 2 negative Ladungen abzusättigen, während für Zink und Magnesium weniger negative Ladungen in der erforderlichen geringeren Entfernung voneinander vorhanden sind.

Der Einfluß der eingetauschten Ionen auf die Aktivierungsenergie der Cumolzersetzung ist abhängig vom Ionenradius. Bei Magnesium mit dem kleinsten Radius fällt sie am schnellsten in Bezug auf die eingetauschte Menge, bei Calcium mit dem größten Radius am langsamsten (Fig.2, S.22).

Nach dem Erreichen eines Minimums der Aktivierungsenergie hat eine weitere Erhöhung der Konzentration der zweiwertigen Ionen mit Ausnahme von Mangan, dessen Aktivierungsenergie wieder deutlich ansteigt, keine wesentliche Änderung mehr zur Folge, möglicherweise wegen der Anordnung der neu hinzukommenden Ionen weiter im Inneren der Partikeln, wo

sie mit den Cumolmolekeln nicht mehr in Berührung kommen.

Das Mangan leitet offenbar zum Cadmium über, dessen Eintausch gegen Natrium sogar zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie führt. Diese Besonderheit der Nebengruppenelemente, die schon in der starken Erhöhung des Minimums der Aktivierungsenergie vom Magnesium zum Zink, deren Ionenradien mit 0,78 und 0,83 Å fast gleich sind, zum Ausdruck kommt (Fig.2,S.22), kann mit der stärker polarisierenden Wirkung dieser Ionen erklärt werden. Es erfolgt durch die Nebengruppenelemente offenbar ein weitergehender Ladungsausgleich zwischen den positiven Ionen- und den negativen Gitterladungen. Die stärker vergiftende Wirkung des Cadmiums gegenüber Zink und Mangan kann sowohl auf seiner Größe beruhen - es vermag die negativen Gitterladungen besser abzuschirmen und sie so den Cumolmolekeln unzugänglicher zu machen - als auch auf dem verstärkten kovalenten Anteil der Bindung (im Vergleich zum Zink) zu den negativen Ladungen, wie die Farben der Oxyde demonstrieren (ZnO:farblos, CdO:braun).

Dieser Ladungsausgleich findet bei den Hauptgruppenelementen wegen ihrer Achterschale in bedeutend geringerem Maße statt, wodurch sowohl die positive als auch die negative Ladung besser ausgebildet sind und in der gleichen Weise, wie bei den n-dotierten Aluminiumoxyden erläutert wurde (S.31), wirken können.

Die vergiftende Wirkung der einwertigen Ionen, besonders der Alkalien, beruht dann vor allem auf der abschirmenden Wirkung gegenüber der negativen Gitterladung. Damit haben wir wieder einen ähnlichen Fall wie bei dem p-dotierten γ -Aluminiumoxyd (S.32); eine nur schwach ausgeprägte positive Ladung. Die negative Ladung ist beim p-dotierten Aluminiumoxyd nur in sehr geringem Maße vorhanden und beim Na-Zeolith aus räumlichen Gründen für das Cumolmolekül nicht zugänglich.

3. Gegenüberstellung der Aktivierungsenergien der Cumol- und der p-Cymolzersetzung

Der in Parastellung befindliche Substituent CH_3 erleichtert durch seine induktive Ladungsverschiebung den Donatorschritt an der Isopropylgruppe und bewirkt damit

eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie des p-Cymolzerfalls gegenüber der des Cumolzerfalls, bezogen auf einen Katalysator.

Diese Erniedrigung trat an allen in dieser Hinsicht untersuchten Katalysatoren ein (Fig. 3, 5, S. 23, 25). Daraus folgt, daß an allen diesen Katalysatoren, den mit verschiedenen Ionen partiell ausgetauschten Zeolithen als auch den nach n- und p-dotierten Aluminiumoxyden, der Reaktionsmechanismus der gleiche ist.

Trägt man die Differenzen der Aktivierungsenergien der Cumol- und der p-Cymolzersetzung (Tab. 9 u. 10) gegen die Aktivierungsenergien der Cumolzersetzung auf (Fig. 7, S. 27), so wird deutlich, daß der Einfluß der Methylgruppe auf die Aktivierungsenergie an den inaktiven Katalysatoren am größten ist, also an denen, die die Elektronenkonzentration an der Isopropylgruppe am wenigsten erhöhen können.

Tab. 9

Katalys.	q_{Cumol}	Δq
100 % Na	54,7	19,8
14,9%Ca	46,8	17,9
31,3%Ca	38,1	13,9
40,9%Ca	28,8	9,7
58,7%Ca	24,4	9,5
69,5%Ca	28,7	10,2
83,7%Ca	28,8	10,4
100 % Ca	29,2	11,4

Tab. 10

Katalys.	q_{Cumol}	Δq
6%Li ₂ CO ₃	61,9	19,1
7-Al ₂ O ₃	54,2	16,7
0,2% WO ₃	40,8	10,0
0,4% WO ₃	30,9	7,5
1,0% WO ₃	25,7	8,2
2,0% WO ₃	17,1	4,2
2,5% WO ₃	16,5	4,6
3,0% WO ₃	17,1	4,8
4,0% WO ₃	21,7	7,4

VI. Zusammenfassung

Die Aktivierungsenergien für die Reaktion der Cumolspaltung, der mit verschiedenen zweiwertigen Ionen partiell ausgetauschten 13X Zeolithe zeigen, daß die aktivierende Wirkung der Ionen umgekehrt proportional ihrem Ionenradius ist. Je kleiner dieser ist, um so rascher fällt die Aktivierungsenergie bezogen auf die Menge des eingetauschten Ions.

Die aktivierende Wirkung der Nebengruppenelemente ist, wegen ihrer stärker polarisierenden 18er Schale, geringer

als die der Hauptgruppenelemente.

Beim Aluminiumoxyd führt eine n-Dotierung zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie, eine p-Dotierung vergrößert sie. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie der Cumolzersetzung, der der Leitfähigkeit und der Lage des Fermi-Niveaus.

Aus der Tatsache, daß die Aktivierungsenergien der Cumolzersetzung an allen diesbezüglich untersuchten Katalysatoren größer waren, als die der p-Cymolzersetzung, kann geschlossen werden, daß an allen diesen Katalysatoren die Zersetzungsreaktion nach dem gleichen Mechanismus verläuft.

Unsere Untersuchungen haben uns zu dem Schluß geführt, daß der Crack-Katalysator nicht allein auf Grund seiner Acidität katalytisch aktiv ist, sondern daß außer diesen sauren oder positiven oder elektronenanziehenden Stellen (Akzeptoren) noch basische oder negative oder elektronenabgebende Stellen (Donatoren) vorhanden sein müssen.

VII. Literaturverzeichnis

1. Houdry E. und Joseph A.; Bull. assoc.franc.techni-
ciens pétrole 117,177(1936)
2. Voge H.H.; Catalysis VI,407(1958)
3. Greensfelder B.S.,Voge H.H. und Good G.M.;
Ind.Eng.Chem. 41,2573(1949)
4. Hagerbaumer W.A. und Lee R.; Gas Oil J. 45,No.45,76(1947)
5. Snuggs I.F.; Gas Oil J. 45,No.88(1947)
6. Johnson M.F.L. und Mayland H.C.; Ind.Eng.Chem.
47,127(1955)
7. Oblad A.G.,Milliken T.H. und Mills G.A.;
Adv.in Catalysis III,202(1951)
8. Hofmann U. und Giese K.; Kolloid-Z. 87,21(1939)
9. Tamele M.W.; Disc.Faraday Soc. 8,270(1950)
10. Trambouze Y. ; C.R. 233,648(1951)
11. Chessik J.J. und Zettlemoyer A.C.; J. phys.chem.
62,10,1217(1958)
12. Mills G.A.,Boedecker E.R. und Oblad A.G. ;
J.Amer.chem.Soc. 72,1554(1950)
13. Bitepazh Y.A.; J. obschej chimii 17,199(1947)
14. Danforth J.D.; J. phys.chem. 58,1031(1954)
15. Danforth J.D. und Martin D.F.; J.phys.chem. 60,422(1956)
16. Heldman I.D.; J. Amer.chem.Soc. 66,1786(1944)
17. Mills G.A. ; Ind.Eng.Chem. 42,182(1950)
18. Milliken T.H., Mills G.A. und Oblad A.G.;
Disc.Faraday Soc. 8,279(1950)
19. Roberts R.M. und Good G.M.; J.Amer.chem.Soc. 73,1320(1951)
20. Greensfelder B.S., Voge H.H. und Good G.M. ;
Ind.Eng.Chem. 37,1168(1945)
21. Thomas C.C. ; Ind.Eng.Chem. 41,2564(1949)
22. Breck D.W. et al.; J.Amer.chem.Soc. 78,5963(1956)
23. Schwarzenbach G.; Die komplexometrische Titration
F.Enke-Verlag, Stuttgart (1955)
24. Griessbach R.; Austauschadsorption in Theorie u.Praxis
Akademie-Verlag , Berlin (1957)
25. Foitzick J. ; Diss. Univ. München (1961)
26. Weill J.L. ; Diss. Lyon (1960)
27. Prater C.D. u. Lago R.M.; Adv.in Catalysis VIII,295(1956)

28. Planck C.J. und Nace D.M.; Ind. Eng. Chem. 47, 2374 (1955)
29. Weisz P.B. und Prater C.D.; Adv. in Catalysis VI, 149 (1954)
30. Hedvall J.A. ; Ber. 45, 2095 (1912)
31. Frenkel J. ; Z. Physik 35, 652 (1926)
32. Wagner C. und Schottky W.; Z. Physik (B) 11, 163 (1930)
33. Hauffe K. ; Reaktionen in und an festen Stoffen
Springer-Verl., Berl.-Gött.-München (1955)
34. Joffé A.F. ; Physik der Halbleiter
Akademie-Verlag, Berlin (1960)
35. Verwey E.J.W.; Z. Kristallographie (A) 91, 317 (1935)
36. Hartmann W. ; Z. Physik 102, 709 (1936)
37. Schwab G.-M.; Trans. Faraday Soc. 42, 689 (1946)
Z. Elektrochemie 53, 274 (1949)
38. Spenke E. ; Elektronische Halbleiter
Springer-Verl., Berlin-Gött.-Heidelb. (1956)
39. Schwab G.-M. u. Block J.; Z. Elektrochemie 58, 756 (1954)
40. Schwab G.-M. u. Greger G. ; Z. phys. Chemie (Neue Folge)
13, 248 (1957)
41. Schwab G.-M. et al. ; Z. phys. Chemie (Neue Folge)
15, 363 (1958)

Lebenslauf

Am 27.5.1935 wurde ich als Sohn des Schlossers Kurt Sieb und seiner Ehefrau Irmgard, geb. Wienecke, in Magdeburg geboren.

Dort kam ich 1941 in die Volksschule, die ich bis zu unserer Evakuierung im Februar 1944 besuchte. In Görzke, dem Ort unserer Evakuierung, setzte ich meine Volksschulzeit fort und beendete sie nach dem Bestehen eines Abschlußexamens im Jahre 1949. Im September desselben Jahres wurde ich in die Heimoberschule Wendgräben (Kreis Loburg) aufgenommen, die ich mit dem Abitur 1953 abschloß.

Im September 1953 immatrikulierte ich mich an der Universität Rostock für das Fach Chemie. Nach 8 Semestern wechselte ich zum Wintersemester 1957 auf die Universität München über, wo ich im Dezember 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte. Seit der Zeit bin ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab im Institut für physikalische Chemie der Universität München mit der Anfertigung meiner Diplom- und Dissertationsarbeit beschäftigt.

